Ueber die

Einwirkung der Halogene auf Chinolin

in

Schwefelkohlenstofflösung.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWUERDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

ERNST EMIL ISTEL

AUS EDENKOBEN (RHEINPFALZ).

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1882.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0114

Dem Andenken

seines kürzlich verstorbenen

Vaters und seiner Mutter

in

Liebe

gewidmet

vom

Verfasser.

Das Chinolin wird, obwohl gerade in neuerer Zeit gefunden ist, dass sein Verhalten in mancher Hinsicht wesentliche Abweichungen von den Eigenschaften einer tertiären Base zeigt, bis heute allgemein als eine solche aufgefasst und steht nach dieser Auffassung zum Naphtalin in derselben Beziehung wie das Pyridin zum Benzol.

Im Jahre 1834 von Runge (Pogg. Ann. 31, 68) im Steinkohlentheeröl entdeckt und Leukol genannt, wurde dasselbe später von Gerhardt (Ann. Chem. u. Pharm. 42, 310 u. 44, 279) bei der Destillation des Chinins, Cinchonins und Strychnins mit Kalihydrat erhalten und soll nach dessen Angaben (Lehrbuch der organ. Chem. von Gerhardt I. S. 778) auch bei der Destillation der Trigensäure entstehen.

Obwohl Williams auf die Verschiedenheit zwischen dem aus Steinkohlentheeröl und jenem aus den Alkaloïden erhaltenen Produkte hinwies, so wurde doch später durch Hofmann die Identität beider Präparate nachgewiesen.

Mit der Untersuchung des Chinolins waren noch vorzüglich Hofmann[1]) Laurent[2]) und Bromeis[3]) beschäftigt, ohne dass es diesen Forschern jedoch gelang, für die Constitution des Chinolins eine sichere Ableitung aufzustellen.

In neuerer Zeit waren es dann W. Königs und Ad. Baeyer, welche das Chinolin auf synthetischem Wege darzustellen suchten. Ersterer erhielt die Base aus Allyl-

[1]) Ann. Chem. u. Pharm. 47. 76.
[2]) Ann. Chem. u. Pharm. 62. 101.
[3]) Ann. Chem. u. Pharm. 52. 130.

anilin beim Ueberleiten der Dämpfe über erhitztes Bleioxyd (Berl. Ber. XII. 453), während nach Ad. Baeyer bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Hydrocarbostyrol (Berl. Ber. XII. 460, 1320) ein Dichlorchinolin entsteht, aus welchem durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 240° C. Chinolin gebildet wird.

Durch diese Synthesen ist die Constitution des Chinolins näher aufgeklärt, so dass man es als Naphtalin auffassen kann, in welchem eine CH-Gruppe durch Stickstoff ersetzt ist.

Vor Kurzem ermöglichte es uns endlich Zd. H. Skraup durch seine ebenso elegante wie vortheilhafte Methode die Base leicht in grosser Menge zu erhalten und so einem genaueren Studium bequem zugänglich zu machen.

Das Skraup'sche Verfahren, welches in der Einwirkung von Schwefelsäure auf Nitrobenzol, Anilin und Glycerin beruht (Berl. Ber. XII. 2086 u. Wiener Acad. Ber. LXXXI. II. 593), und das uns P. Himmelmann in seiner Dissertation (Beiträge zur Kenntniss des Chinolins, Freiburg 1881) genau beschreibt, legte ich der Darstellung meines Ausgangsproduktes ebenfalls zu Grunde und zwar benutzte ich die bei 232—235° C. siedende Fraction des Rohproductes.

An dieser Stelle möchte ich noch erwähnen, dass meine Versuche das Chinolin in feste Form zu bringen, leider resultatlos verliefen. Bei einer Temperatur von — 17° C. behielt dasselbe seinen flüssigen Aggregatzustand bei.

Die mangelhafte Kenntniss halogenisirter Derivate des Chinolins, hauptsächlich aber die interessanten Beobachtungen, welche unter Leitung des Herrn Professor Claus im hiesigen Laboratorium über die Additionsfähigkeit dieser Base gemacht wurden, waren die Veran-

lassung dazu, dass mich mein hochverehrter Lehrer aufforderte, die Einwirkung der Halogene auf Chinolin zu studiren.

Bei Beginn meiner Arbeit waren von Bromderivaten bekannt: Ein Tribromchinolin, dargestellt von Lubavin (Ann. Chem. u. Pharm. 155, 316) durch Einwirkung von Bromdämpfen auf Chinolin, aus weissen feinen Nadeln bestehend, vom Schmelzpunkt 173—175° C.

Ferner ein Hexabromchinolin, erhalten von Weidel (Ann. Chem. u. Pharm. 173, 95) aus Chinolsäure und Brom im eingeschlossenen Rohr bei 180° C., ebenfalls weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 88° C. Endlich veröffentlichte W. La Coste eine Mittheilung: „Ueber Bromderivate des Chinolins“ (Berl. Ber. XIV. 915), jedoch zu einer Zeit, in der ich die unten zu beschreibenden Verbindungen schon in Händen hatte.

Derselbe erhielt mittelst salzsaurem Chinolin und Brom im Verhältniss gleicher Moleküle, beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 180° C., ein Monobromchinolin als gelbes Oel vom Siedepunkt 270° C., ferner ein Dibromchinolin, eine aus feinen verfilzten Nädelchen bestehende lockere Masse, die aus HCl oder verdünnter Essigsäure in ziemlich grossen Nadeln krystallisirt, vom Schmelzpunkt 124—126° C.

Ueber Chlor und Jodderivate konnte ich, abgesehen von dem Baeyer'schen Dichlorchinolin, das eben auch erst während der Ausführung meiner Untersuchungen bekannt wurde, in der mir zugänglichen Literatur keinerlei Angaben finden.

Ueber die folgenden Untersuchungen hat schon Herr Professor Claus, um mir alle Vorrechte zu wahren und damit auch eine ungestörte Zuendeführung meiner Arbeit zu ermöglichen, in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft[1]) die entsprechenden Angaben gemacht

[1]) XV. 6. 820. Ad. Claus u. E. Istel: Ueber Tetrabromchinolin und Dijodchinolin

Einwirkung von Brom auf Chinolin: Tetrabromchinolin.

Wie aus obiger Literaturangabe ersichtlich, sind alle bekannten und hier angeführten Verbindungen **Substitutionsprodukte.** Trotz der Verschiedenheit der zur Anwendung gelangten Methoden war es nicht möglich gewesen, ein Halogenadditionsprodukt des Chinolins herzustellen, wiewohl sich gerade das Chinolin durch jene Eigenschaft ganz besonders auszeichnet; ferner war man nicht in der Lage genauen Aufschluss über den Verlauf der bei der Bildung der erhaltenen Körpern stattgehabten Reactionen zu erlangen.

Es konnte demnach für mich nur von grossem Interesse sein, jene Vorgänge nach Möglichkeit klarzustellen.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Claus suchte ich zunächst die Einwirkung des Broms auf Chinolin in Schwefelkohlenstofflösung und bei gewöhnlicher Temperatur zu studiren. Versuchsweise löste ich zunächst 5 Grm. Chinolin in Schwefelkohlenstoff und gab hierzu die molekulare Menge Brom, ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst. Alsbald findet Erwärmung statt; es entweicht jedoch keine Bromwasserstoffsäure. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibt eine zähe rothbraune Masse, während am Rande des Gefässes sehr kleine schmutziggelbe Krystalle wahrnehmbar sind.

Das Gemisch untersuchte ich zunächst auf seine Löslichkeit: Einen Theil behandelte ich mit Wasser, wobei eine grössere Menge in Lösung ging; ich filtrirte nun ab und fand, dass das Filtrat stark sauer reagirte;

Zusatz von Kalilauge bewirkte eine starke weisse Trübung und es trat deutlich der Geruch nach Chinolin hervor. — Nach einiger Zeit sammelten sich auch am Boden des Gefässes gelbe Oeltropfen.

Einen anderen Theil des Gemisches löste ich durch Erwärmen in Alkohol; Zusatz von wenig Wasser zu dieser alkoholischen Lösung verursachte Trübung, die jedoch gleich wieder verschwand. Auf weiteren Zusatz von Wasser fiel dann ein schmutziggelber flockiger Körper aus, der gut abgepresst den Schmelzpunkt 115° C. zeigte; auf immer mehr Zugabe von Wasser schied sich endlich eine schmutzigbraune zähe Masse in nicht unbeträchtlicher Menge aus. In ganz gleicher Weise verhielt sich der Rückstand, der beim Behandeln des ersteren Theiles mit Wasser ungelöst geblieben war und den ich ebenfalls in Alkohol aufgenommen hatte. Um nun die Verharzung möglichst zu vermeiden und eine bessere Ausbeute von dem oben erwähnten flockigen Körper zu erzielen, versuchte ich mit recht **verdünnten** Lösungen zu arbeiten.

Zu dem Ende löste ich das Chinolin in der 3—4fachen Menge Schwefelkohlenstoff, ebenso das Brom in der 5—6fachen Menge und liess nun die Halogenlösung mittelst eines Scheidetrichters langsam zur Chinolinlösung tropfen. Hierbei verläuft die Reaction ganz ruhig: Es findet, wie schon oben erwähnt, keine Bromwasserstoffsäureentwicklung statt, nur tritt eine kaum nennenswerthe Erwärmung ein. Die vereinigten Lösungen sind von rother Farbe, durchsichtig und es ist keine Ausscheidung wahrnehmbar.

Bleibt aber die Lösung ruhig stehen, so beginnt nach einiger Zeit sich eine harzartige rothbraune Masse in beträchtlicher Menge auszuscheiden, während am Rande des Gefässes sich schön ausgebildete glänzende, schwach gelblich gefärbte Krystalle erkennen lassen.

Diese krystallisirende Verbindung, die sich bei den Analysen als ein **Tetrabromchinolin** herausgestellt hat, suchte ich nun von den Beimengungen zu trennen und zu reinigen.

Zunächst behandelte ich mehrere Male die ganze Reactionsmasse mit warmem Wasser, filtrirte ab und wusch den Rückstand gut aus.

Die wässerige Lösung, die wie schon oben erwähnt, Lakmuspapier stark röthet und nur aus bromwasserstoffsaurem Chinolin besteht, wurde bei Seite gestellt, um gelegentlich die nicht unbeträchtliche Menge Chinolin wieder zu gewinnen.

Den schwarzen harzigen Rückstand löste ich dann in Alkohol auf; es krystallisirt aus dieser Lösung der neue Körper in gelbbraunen noch unreinen Nadeln aus, während das Harz zum grössten Theil in der Mutterlauge gelöst bleibt.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren oder besser auch durch vorsichtiges Sublimiren gelingt es dann, das Tetrabromchinolin in der gewünschten Reinheit zu erhalten.

Man kann auch die ursprüngliche Masse mit Aether oder Schwefelkohlenstoff extrahiren und die von diesen Lösungsmitteln aufgenommenen Substanzen durch Umkrystallisiren trennen. Die beste Methode fand ich jedoch in der Behandlung des Gesammtgemisches mit Wasserdämpfen.

Man gibt die, vom Schwefelkohlenstoff und vom überschüssigen Brom befreite, trockene harzartige Masse in einen Kolben und destillirt mit einem starken Strom von Wasserdämpfen.

Hierbei geht die neue Verbindung in hellgelben Oeltröpfchen, die alsbald im Kühler und in der Vorlage als feine weisse Nadeln erstarren, über; letztere können dann durch einmaliges Umkrystallisiren oder durch Sublimiren in der gewünschten Reinheit erhalten werden.

Anderseits bleibt im Kolben das, wohl durch Oxydation entstandene, aber jetzt noch undefinirbare Harz in dieser wässerigen Flüssigkeit abgeschieden; das bromwasserstoffsaure Chinolin befindet sich in Lösung. Diese im Kolben befindliche Lösung sättigt man nach vollständiger Entfernung des Tetrabromids mit Aetzkali und destillirt das Chinolin über, welches man durch Trocknen mit Kali und wiederholtes Fractioniren als reines Präparat erhalten kann.

Das auf die eine oder andere Weise gereinigte **Tetrabromchinolin** krystallisirt aus gewöhnlichem Alkohol in farblosen prachtvoll seideglänzenden, oft mehrere Zoll langen, dünnen Nadeln, aus Schwefelkohlenstoff in kürzeren, dicken, immer gelblich erscheinenden Säulen. Die Krystalle schmelzen constant bei 119° C. (uncorr.) und sublimiren unzersetzt zu schönen farblosen Nädelchen von demselben Schmelzpunkt. Die Verbindung ist in Wasser, wie auch in wässrigen Säuren beim Kochen unlöslich und scheint keine Spur von **basischen** Eigenschaften mehr zu besitzen, da die ätherisch-alkoholische Lösung auf Zusatz von Platinchlorid kein Doppelsalz entstehen lässt. In concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure lösst sie sich beim Erwärmen in reichlicher Menge und zwar in ersterer mit rother Farbe; auf Zusatz von Wasser fällt aus beiden Lösungen der unveränderte Körper vom Schmelzpunkt 119° C. wieder aus. Auf dem Platinblech ist die Verbindung ohne Zersetzung und ohne Rückstand flüchtig; ferner ist sie mit Wasserdämpfen flüchtig und wie schon erwähnt leicht sublimirbar. In kaltem Alkohol ist sie sehr schwer, leichter hingegen in heissem, ebenso sehr leicht in Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich.

Der Beweis dafür, dass wir es mit einem Tetrabromchinolin zu thun haben, wurde durch folgende Analysen geliefert.

Analysen.

Die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmungen geschahen durch Verbrennen der bei 80° C. getrockneten Substanz mit chromsaurem Blei bei vorgelegter Kupfer- und Silberspirale; die Brombestimmung wurde nach Carius' Methode ausgeführt und zwar war eine Temperatur über 180° C. und fünfstündiges Erhitzen im Explosionsofen zur vollständigen Zersetzung der Substanz nöthig.

I. Angewandte Substanz = 0,5322 Grm. lieferte
= 0,4681 CO_2 entsprechend
= 0,1276 C oder
= 23,97% C;

ferner = 0,0511 H_2O entsprechend
= 0,0056 H oder
= 1,05% H.

II. Angewandte Substanz = 0,3855 Grm. lieferten
= 0,3329 CO_2 entsprechend
= 0,0908 C oder
= 23,55% C;

ferner = 0,045 H_2O entsprechend
= 0,005 H oder
= 1,29% H.

III. 0,4545 Grm. angewandte Substanz ergab
= 0,759 AgBr
= 71,14% Br.

IV. Angewandte Substanz 0,2340 Grm. lieferten
= 0,3954 AgBr
= 71,79% Br.

Also gefunden:
C = 23,97%
H = 1,05 „
Br = 71,79 „

während für die Formel $C_9H_3Br_4N$ sich berechnet:

C = 24,26%
H = 0,67 „
Br = 71,93 „

für die Formel $C_9H_5Br_4N$:

C = 24,16%
H = 1,1 „
Br = 71,6 „

Wie aus diesen Zahlen ersichtlich ist, können die Analysen nicht entscheiden, ob die Verbindung als vierfach bromirtes Chinolin oder als das Additionsprodukt von zweifach bromirtem Chinolin mit zwei Atomen Brom aufzufassen ist und ebenso führten die Versuche, um durch die unten angeführten quantitativen Bestimmungen des bei der Einwirkung von Brom entstehenden bromwasserstoffsauren Chinolins einerseits und des Tetrabromides anderseits zu einer Entscheidung zu gelangen, zu keinem Resultate.

Es entstehen bei der oben beschriebenen Reaction, bei Anwendung von z. B. 10,0 Grm. Brom und 10,0 Chinolin, so grosse Mengen des verharzten Produktes und so geringe Mengen der gewünschten Bromverbindung — ich fand bei einem solchen Versuche an

Tetrabromchinolin = 2,5 Grm.
bromwasserstoffsaurem Chinolin = 10,—11, „
Harz circa = 6,0 „

in pCt. ausgedrückt auf die obengenannte Menge berechnet:

Tetrabromchinolin = 12%
bromwasserstoffsaurem Chinolin = 55 „
Harz = 33 „

— dass man aus dem Verhältnisse des Tetrabromid's und des gebildeten bromwasserstoffsauren Chinolin's keinen sicheren Schluss auf den Verlauf der Reaktion ziehen kann. Beim glatten Verlauf der Reaktion hätten nämlich

auf ein Molekül des vierfach substituirten Bromproduktes vier Moleküle, auf ein Molekül des zweifach bromirten Dibromadditionsproduktes nur zwei Moleküle bromwasserstoffsaures Chinolin gebildet werden müssen: das heisst im ersten Falle das doppelte, im zweiten Fall das gleiche Gewicht meines Tetrabromchinolin's. In allen Fällen wurde aber, wie ich oben gezeigt, das vierfache Gewicht an bromwasserstoffsaurem Chinolin erhalten.

Hingegen lassen die beschriebenen Eigenschaften, namentlich die Festigkeit, mit welcher das Brom gebunden ist, keinen Zweifel, dass von einem Additionsprodukte nicht die Rede sein kann.

Einwirkung bromeintauschender Agentien auf Tetrabromchinolin.

Es war zur Erkennung des chemischen Charakters meines neudargestellten Tetrabromid's von Interesse zu erfahren, mit welcher Festigkeit die Bromatome gebunden sind und welche Stellung etwa dieselben einnehmen.

Durch die neuesten Untersuchungen der Herren K. Bedall und O. Fischer (Berl. Ber. XIV. 1366), denen es gelungen ein Oxychinolin und Bromderivate desselben zu erhalten, war bei dem gleich zu erwähnenden Versuche mit alkoholischer Kalilauge immerhin die Möglichkeit gegeben, in ähnlicher Richtung einen Erfolg erzielen zu können.

I) Einwirkung von Anilin.

a. Versuchsweise wurde etwa ein Gramm Tetrabromchinolin mit überschüssigem Anilin in einem Kölbchen auf einem Luftbade drei Stunden gekocht: Hierbei färbte sich die Flüssigkeit nach und nach immer dunkler. Nach dem Erkalten und Verjagen des überschüssigen Anilin's krystallisirten Nadeln vom Schmelzpunkt 119° C. aus. Salpetersaures Silber gab in der angesäuerten Lösung nur eine äusserst schwache Trübung.

b. Zur stärkeren Einwirkung wurden beide Körper im eingeschlossenen Rohr sechs Stunden lang auf 190° C. erhitzt: Der Druck im Rohr war ein geringer.

c. Endlich wurde noch eine Probe durch dreistündiges Erhitzen auf dem Oelbad gemacht. Auch die beiden letzten Versuche unterschieden sich nur insofern von dem a-Versuch, als eben die Flüssigkeiten noch dunkler gefärbt waren und Silbersalpeter etwas mehr Trübung, jedoch immer noch in sehr geringer Menge, hervorrief.

Zum Ueberfluss wurde, nachdem die Nadeln auskrystallisirt waren, die Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt. Hierbei scheidet sich noch mehr unveränderte Substanz in dunkelgefärbten Flocken aus, die leicht an ihrem Schmelzpunkt zu erkennen sind, während aus dem Filtrat salzsaures Anilin auskrystallisirt.

2) Einwirkung von alkoholischem Ammoniak.

a. Hierzu wurde etwa ein Gramm Tetrabromchinolin in überschüssigem alkoholischem Ammoniak gelöst und im zugeschmolzenen Rohr acht Stunden im Wasserbad erwärmt.

Die Flüssigkeit erleidet hierbei keine Veränderung. Beim Oeffnen der Röhre ist nur geringer Druck wahrnehmbar. Silbersalpeter ruft in der angesäuerten Lösung nur schwache Trübung hervor. Zusatz von Wasser zur Lösung scheidet die ursprüngliche Substanz in Flocken aus. Ein anderer Theil der Lösung liess nach mehreren Tagen die auskrystallisirten Nadeln an ihrem Schmelzpunkt 119° C. als unveränderte Substanz erkennen.

b. Ein zweiter Versuch in gleicher Hinsicht, durch Erhöhen der Temperatur auf 150° C. und sechsstündigem Erhitzen im eingeschlossenen Rohr, war ebenso resultatlos.

3) Einwirkung von alkoholischer Natronlauge.

Durch die so ohne jeden Erfolg ausgeführten Versuche mit Anilin, wie mit Ammoniak sah ich mich bei diesem Versuche veranlasst gleich im Anfang eine höhere Temperatur in Anwendung zu bringen.

Zu diesem Zweck erhitzte ich etwa 2 Grm. Tetrabromchinolin mit überschüssiger alkoholischer Natronlauge 6 Stunden lang auf 160° C.

Die Flüssigkeit ist beim Oeffnen der Röhre dunkler gefärbt, der Druck im Rohr ist wie bei den vorher erwähnten Versuchen auch hier ein geringer. Zusatz von Wasser zur Lösung lässt Tetrabromchinolin in Flocken ausfallen.

Ein anderer Theil der Lösung vom Weingeist befreit, angesäuert, zeigt bei Zusatz von Silbersalpeter geringe Trübung von Bromsilber.

Einwirkung von Natriumamalgam in alkoholischer Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur auf das Tetrabromchinolin: Tetrahydrodibromchinolin.

Nachdem ich die Beständigkeit meiner Verbindung gegenüber den oben erwähnten Agentien kennen gelernt hatte, sah ich mich, zum Theil durch eine Angabe Weidel's,[1]) hauptsächlich aber auf Wunsch des Herrn Pro-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 173, 95. (Derselbe erwähnte bei der Darstellung von Hexabromchinolin am Schlusse dieser Arbeit kurz eines Versuches mit Natriumamalgam auf Hexabromchinolin in alkoholischer Lösung. Er erhält ein mit Aether ausziehbares Oel, welches den Geruch und die Eigenschaften des Chinolin's besass.)

fessor Claus veranlasst, auch das Verhalten meiner Verbindung gegenüber Wasserstoff im statu nascendi zu beobachten.

In der That verlief auch dieser Versuch glücklicher als jene mit Anilin, Ammoniak und Natron.

Zunächst löste ich etwa 3 Grm. $C_9H_3Br_4N$ in gewöhnlichem Alkohol in der Kälte auf und gab eine entsprechende Menge Natriumamalgam hinzu. Der Beginn der Reaktion gibt sich zunächst dadurch zu erkennen, dass die Flüssigkeit eine rothe Färbung annimmt, die allerdings bei fortgesetztem Eintragen von Natriumamalgam zeitweise wieder verschwindet, jedesmal aber, wenn das Natriumamalgam verbraucht ist, wieder hervortritt. Auf diese Weise suchte ich auch die Reaktion etwa 24 Stunden lang im Gang zu halten.

Nun untersuchte ich einen kleinen Theil der Lösung und fand, dass Zusatz von Wasser keine Fällung mehr erzeugte, mithin also eine Veränderung stattgehabt haben musste, da ja die alkoholische Lösung des Tetrabromid's durch Zusatz von Wasser dasselbe ausscheidet. Ferner konnte ich in einem anderen, vom Alkohol befreiten, Theil nach dem Ansäuren mit Salpetersäure durch Silbersalpeter leicht Brom in beträchtlicher Menge nachweisen.

Wird nun, nachdem ein grosser Ueberschuss von Natriumamalgam zugesetzt war, die Lösung durch Eindunsten zum grössten Theil vom Alkohol befreit, so scheidet sich ein ölförmiger Körper von angenehmem aromatischem Geruche ab, welch letzterer jedoch nicht im Entferntesten an den von Chinolin erinnert, und unterwirft man die eingedampfte Masse der Destillation mit Wasserdämpfen, so geht mit denselben der weitaus grösste Theil des Produktes als gelbes, am Licht sich roth färbendes Oel über, während sehr geringe Mengen einer dunkelgefärbten flockigen Substanz in dem Destillationsrückstand zurückbleiben. Dieselbe ist in Alkohol und

Aether löslich: Eine eingehendere Untersuchung konnte jedoch wegen der so geringen Ausbeute nicht stattfinden.

Das mit den Wasserdämpfen übergegangene Oel suchte ich zunächst in Aether aufzunehmen und die ätherische Lösung über Aetzkali zu trocknen.

Diese Lösung lieferte mir dann beim langsamen Eindunsten schöne tafelförmige, fast farblose Krystalle, die sich am Licht schnell röthen und den constanten Schmelzpunkt 65—66° C. (uncorr.) zeigen.

Später fand ich dann, dass es nicht erst nöthig ist, das Oel in Aether zu lösen und zu trocknen, sondern dass man auch durch wiederholtes Destilliren mit Wasserdämpfen dasselbe in festen krystallinischen Zustand bringen kann.

Diese neue Substanz, die in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht löslich, dagegen in Wasser unlöslich, aber mit Wasserdämpfen flüchtig ist, wird von verdünnter Salzsäure, wie überhaupt von verdünnten wässrigen Säuren leicht aufgenommen und dokumentirt sich so als ein basischer Körper, der leicht krystallisirende Salze liefert. Mit salpetriger Säure gibt derselbe, wie später unten näher gezeigt werden soll, ein Nitrosoprodukt, welches die Liebermann'sche Nitrosaminreaktion zeigt, und demnach dürfte er als eine secundäre Aminbase anzusprechen sein.

Wie die Brombestimmungen ergeben haben, enthält die Base noch zwei Atome Brom, und zwar entspricht sie, was auch durch die Verbrennung bewiesen wurde, der Formel eines **zweifach gebromten Tetrahydrochinolin's.**

Analysen.

1) Angewandte Substanz = 0,3442 Grm. lieferten
= 0,4572 CO_2 entsprechend
= 0,1247 C
= 36,22% C;

ferner = 0,1269 H_2O entsprechend
= 0,0141 H oder
= 4,096% H.

2) Angewandte Substanz = 0,1449 Grm. lieferten
= 0,1895 AgBr
= 0,0806 Br
= 55,62% Br.

3) Angewandte Substanz = 0,2194 Grm. lieferten
= 0,2837 AgBr
= 0,1207 Br
= 55,01% Br.

Demnach gefunden:
C = 36,22 %
H = 4,096 „
Br = 55,62 „ — 55,01% —

während die Formel $C_9H_9Br_2N$ verlangt:
C = 37,11%
H = 3,09 „
Br = 54,98 „

Die Verbrennung wurde ausgeführt bei vorgelegter Kupfer- und Silberspirale und mit chromsaurem Blei: Die Brombestimmung nach Carius und zwar 4 Stunden auf 180° C. erhitzt.

Schwefelsaures Tetrahydrodibromchinolin.

Die Darstellung des schwefelsauren Salzes des Tetrahydrodibromchinolin's gelang mir auf folgende Weise: Ich löste die reine frischbereitete Base in Alkohol und versetzte mit der entsprechenden Menge Schwefelsäurehydrat. Nach einiger Zeit scheidet sich das Salz in Form weisser Blättchen aus und kann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser oder auch aus einem Gemisch von

Wasser mit wenig Alkohol in sehr schönen weissen Blättchen erhalten werden. Dieselben zersetzen sich ohne zu schmelzen bei 246° C. (uncorr.).

Die Verbindung löst sich leicht in heissem Wasser, schwer in kaltem, gar nicht in Aether.

Analyse.

Die quantitative Bestimmung des Schwefels wurde in Form von schwefelsaurem Baryt vorgenommen. Die bei 110° C. getrocknete Substanz vom Gewicht = 0,319 Grm. ergab 0,2015 $BaSO_4$, entsprechend = 0,0276 S

= 8,65% S.

Diese Zahl entspricht nahezu der Formel eines sauren Salzes:

$$C_9H_9Br_2N,\ H_2SO_4,$$

welche 8,22% S verlangt.

Oxalsaures Tetrahydrodibromchinolin.

Zur Gewinnung dieser Verbindung löste ich die Base in Alkohol und gab hierzu eine ätherische Lösung von Oxalsäure.

Das gebildete Salz krystallisirt in schönen tafelförmigen farblosen Krystallen, die sich jedoch an der Luft sehr schnell roth färben. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhielt ich reine Substanz, die unzersetzt bei 171° C. (uncorr.) schmilzt. Dieselbe ist löslich in Wasser, leichter in heissem Alkohol.

Salpetersaures Tetrahydrodibromchinolin.

Das salpetersaure Salz wurde auf ähnliche Weise, wie das schwefelsaure erhalten. Man löst die Base in Alkohol und gibt Salpetersäure in genügender Menge hinzu. Die Lösung wird hierauf eingedampft und der Krystallisation überlassen. Ich erhielt so röthlich gefärbte säulenförmige Krystalle, die bei 189° C. (uncorr.) schmelzen, sich leicht in Wasser und Alkohol lösen und aus diesen Lösungsmitteln durch häufiges Umkrystallisiren in obengenannter Reinheit erhalten lassen.

Salzsaures Tetrahydrodibromchinolin.

Diese Verbindung gewinnt man am Besten auf folgende Weise: Man löst die Base in ziemlich viel Aether und leitet nun trockenes HCl-Gas in diese Lösung.

Nach dem Verdunsten des Aethers löst man den Rückstand in Wasser und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel mehrmals um. Man erhält so Aggregate von röthlichgelb gefärbten, sternförmig gruppirten Nädelchen, die bei 74—75° C. (uncorr.) schmelzen und sich ebenfalls leicht in Alkohol und Wasser lösen.

Platindoppelsalz des Tetrahydrodibromchinolin.

Gibt man zur salzsauren Auflösung der Base oder zur Lösung des salzsauren Salzes Platinchlorid, so fällt ein schönes hellgelbes Doppelsalz in krystallinischer Form aus. Durch Kochen mit Wasser wird dasselbe zersetzt, verliert aber, ohne eine weitere Veränderung zu erleiden, bei 110° C. sein Krystallwasser. In Wasser wie in Alkohol ist dasselbe schwer löslich.

Beim Erhitzen auf 166° C. erfolgt unter Schwarzfärbung Zersetzung.

Analysen.

I. Wasserbestimmung. 0,4221 Grm. Substanz über Schwefelsäure getrocknet, verlor beim Trocknen auf 110° C.

= 0,0134 Grm. entsprechend
= 3,17% Krystallwasser;

während die Formel:

$(C_9H_9Br_2N, HCl)_2 PtCl_4 + 2 H_2O$

3,4% verlangt.

II. a) Zur Platinbestimmung des Doppelsalzes wurden 0,3524 Grm. getrocknete Substanz im Platintiegel bis zum constanten Gewichtsverlust geglüht: Es blieben im Rückstand 0,0671 Pt, entsprechend

19,04% Pt.

b) 0,4232 angewandte Substanz ergab
= 0,0802 Pt, entsprechend
18,5% Pt.

c) Diese Bestimmung wurde, um den Verlust an Pt, der beim Glühen im einfachen Tiegel sehr leicht eintritt, zu vermeiden, in einem Claus'schen Röhrchen ausgeführt und erhielt ich dabei folgendes Resultat:

0,2892 Substanz ergab 0,0552 Grm. Pt, entsprechend
19,08% Pt.

Demnach erhalten:

a) 19,04% Pt
b) 18,50% Pt
c) 19,08% Pt.

Die Formel $(C_9H_9Br_2N, HCl)_2 PtCl_4$ verlangt:

19,71% Pt.

Einwirkung von Natriumamalgam auf Tetrahydrodibromchinolin.

Um zu sehen ob das Tetrahydrodibromchinolin einer weiteren Reduktion fähig sei, resp. ob es nicht möglich wäre die noch übrigen zwei Bromatome ebenfalls ihm zu entziehen, suchte ich zunächst folgenden Versuch auszuführen:

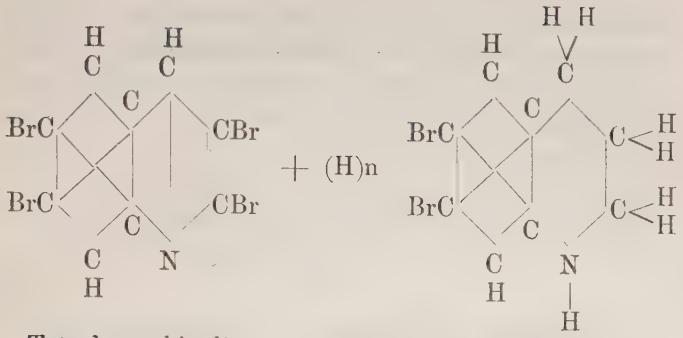
a. Einige Gramm des Hydrodibromchinolin's wurden in Alkohol gelöst und die nöthige Menge Natriumamalgam zugesetzt und so die Reaktion mehrere Stunden erhalten.

   Nach dem Verdunsten des Alkohol's blieb jedoch der unveränderte Körper zurück.

b. Sodann suchte ich durch Erwärmen die Reaktion zu begünstigen. Ich wiederholte den ganz gleichen Versuch auf dem Wasserbad; aber auch hierbei bin ich zu keinem besseren Resultat gelangt.

Demnach ist mit einiger Sicherheit anzunehmen, dass im Tetrabromchinolin zwei Bromatome **fester** gebunden sind als die beiden anderen und dieses dürfte vielleicht in der Stellung der Bromatome zum Stickstoff seinen Grund finden.

Ich erkläre mir demnach unter zu Grundelegung der K ö r n e r 'schen Chinolin- und der C l a u s 'schen Naphtalinformel die Constitution des Tetrabromchinolin's und des Tetrahydrodibromchinolin's auf folgende Weise:



Tetrabromchinolin = Tetrahydrodibromchinolin.

Einwirkung von Brom auf Tetrahydrodibromchinolin: Tetrabromchinolin.

Nachdem die letztgenannten Versuche in negativer Weise verlaufen waren, suchte ich in ganz entgegengesetzter Art eine Reaktion einzuleiten, die darin bestehen sollte, Brom auf Tetrahydrodibromchinolin zur Einwirkung zu bringen. So versuchte ich ganz analog den im Anfang der Arbeit erwähnten Reaktionen, Brom in Schwefelkohlenstofflösung auf das mehrfach erwähnte Hydroprodukt ebenfalls in Schwefelkohlenstofflösung einwirken zu lassen. Mehrere Gramme dieses Körpers wurden also in CS_2 gelöst und die Bromlösung im Ueberschuss zugegeben.

Es verläuft hierbei die Reaktion in ruhiger Weise und es entweicht HBr nur in kleiner Menge. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs bleibt eine röthliche krystallinische Masse zurück, die sich leicht in Alkohol löst. Aus dieser Lösung krystallisirten Nadeln vom **Schmelzpunkt 119° C.** und von dunkelgelber Farbe aus;

dieselben geben sich durch ihre Eigenschaften wie durch ihr **ganzes Verhalten als Tetrabromchinolin** hinlänglich zu erkennen. Dieser Vorgang ist gewiss geeignet die weiter oben erwähnte Ansicht über die Stellung der Bromatome zu bestätigen.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Tetrabromchinolin.

$C_9H_3Br_4N$ löst sich in rauchender Salpetersäure mit Leichtigkeit auf. Erwärmt man diese Lösung, so tritt eine lebhafte Reaction ein unter Entwicklung von stark bromhaltigen rothen Dämpfen.

Wird nach Beendigung der Gasentwicklung die Reaktionsmasse in kaltes Wasser gegossen, so scheidet sich nach und nach bei stetem Eindampfen der Flüssigkeit die kompakte Masse eines rothen flockigen Körpers aus. Derselbe ist löslich in Alkohol, Aether, Petroleumäther etc., lässt sich aber aus diesen Lösungsmitteln nicht in deutlichen Krystallen erhalten. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt er ohne zu schmelzen bei etwa 264—266° C. zu kleinen gelben Krystallblättchen, die bei raschem Erhitzen oder in die Flamme gebracht lebhaft verpuffen.

Der Körper ist wie qualitative Untersuchungen ergeben, sowohl brom- wie stickstoffhaltig und demnach als eine Nitroverbindung anzusehen.

Die Versuche zur Feststellung der Zusammensetzung dieses Körpers durch Analysen werden von mir noch fortgesetzt.

Einwirkung von Brom auf Tetrabromchinolin bei höherer Temperatur.

Bevor ich meine zahlreichen Untersuchungen über Tetrabromchinolin schliesse, möchte ich der Vollständigkeit halber auch des folgenden Versuches gedenken. Wie schon aus der eingangs angeführten Literatur ersichtlich, sind höher gebromte Produkte als das von mir dargestellte Tetrabromid bekannt: Um nun zu ersehen, ob eine weitere Einführung von Bromatomen in das Tetrabromchinolin möglich ist, führte ich folgenden Versuch aus:

Drei Gramm Tetrabromid löste ich in etwas Schwefelkohlenstoff und fügte einen Ueberschuss von Brom hinzu; es schien hierbei keinerlei Reaktion stattzufinden. Ich brachte dieses Gemisch in eine Röhre, schloss ein und erhitzte auf 150° C. Auch hierbei hatte keine Einwirkung stattgehabt. Nach dem Verdunsten des CS_2 und des Broms fand ich die unveränderten Nadeln vom Schmelzpunkt 119° C. wieder.

Jod und Chinolin in Schwefelkohlenstofflösung bei gewöhnlicher Temperatur: Chinolinbijodid.

In der Literatur ist keine Angabe über eine directe Einwirkung von Jod auf Chinolin zu finden. Es musste nach den vorher erwähnten Versuchen für mich um so näher liegen, die Einwirkung dieses Halogens kennen zu lernen. Das merkwürdige Verhalten des Jodes im Vergleich zu Chlor und Brom ist ja schon allenthalben der Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Die geringe Affinität die z. B. Jod zum Kohlenstoff und Wasserstoff im Vergleich mit Chlor und Brom zeigt, bedingt gewissermassen sein eigenthümliches Verhalten.

Jodsubstitutionsprodukte bilden sich fast nie direct, während den beiden anderen Halogenen diese Eigenschaft in hohem Maasse zukommt.

Ebenso zersetzen sich bekanntlich die Jodverbindungen sehr leicht und zwar unter Freiwerden des Halogens.

Die folgenden Versuche, sowohl die Einwirkung von Jod auf Chinolin, wie die sich hieran anschliessende Untersuchung über das Verhalten von Natriumamalgam auf Chinolinbijodid, bestätigen in ähnlichem Sinn das Verhalten des Jod im Gegensatz zu den beiden anderen Halogenen.

Zunächst wurde also ein ganz analoger Versuch, wie der Eingangs erwähnte mit Brom, angestellt.

Jod wurde in viel Schwefelkohlenstoff gelöst und zu einer Lösung von Chinolin in Schwefelkohlenstoff gegeben. Hierbei kamen gleiche Moleküle zur Anwendung. Beim Vereinigen der Lösungen gibt sich eine sehr geringe

Erwärmung kund: Die dunkelrothe Farbe der Lösungen verschwindet auf einige Augenblicke, dieselben sind jetzt mehr gelb gefärbt.

Jodwasserstoffentwicklung findet nicht statt.

Nach wenig Stunden krystallisirt ein aus grünmetallisch glänzenden Nadeln bestehender Körper aus. Beim Behandeln der Gesammtreaktionsmasse mit Wasser konnte Nichts in Lösung gebracht werden, ebensowenig war es möglich ein jodwasserstoffsaures Salz nachzuweisen. Ferner entstehen nicht jene Verharzungsprodukte wie bei der Einwirkung von Brom auf Chinolin. Aus diesem Verhalten geht offenbar hervor, dass die Verbindung ein Additionsprodukt von zwei Atomen Jod zu einem Molekül Chinolin ist, entsprechend der Formel $C_9H_7NJ_2$. Dieser neue Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig und wird am Besten durch Umkrystallisiren aus Letzterem gereinigt. Die Krystalle schmelzen scharf bei 90° C. (uncorr.). Stark erhitzt zersetzen sie sich. In Säuren ist die Verbindung löslich und Platinchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung einen gelbbraunen Niederschlag. Allein weder die einfachen Salze noch die Platindoppelverbindung konnte ich in zur Analyse geeigneter Form erhalten.

Jod in Dampfform auf Chinolin zur Einwirkung gebracht: Chinolinbijodid.

Bringt man Jod auf den Boden eines gut schliessenden Exsiccators und in denselben Chinolin auf ein Uhrglas, so erscheinen nach wenigen Tagen schon am Rande des Uhrglases grüne glänzende Nädelchen, die jedoch erst nach Ablauf von acht Tagen in reichlicher Menge erhalten werden können.

Dieses Produkt besitzt die **ganz gleichen** Eigenschaften wie die vorher beschriebene Verbindung, die aus **Schwefelkohlenstoff** resultirte, ebenso besitzt dieser Körper den Schmelzpunkt 90° C.

Es ist mithin kein Zweifel in die Identität dieser beiden Produkte zu setzen.

Beim Oeffnen des Exsiccators war keine Jodwasserstoffsäure bemerkbar, ebensowenig konnte aus dieser Reaktionsmasse jodwasserstoffsaures Chinolin erhalten werden.

Analysen.

a) Verbrennung.

Die Substanz bei 80° C. getrocknet mit chromsaurem Blei, vorgelegtem Kupfer und Silberspirale verbrannt.

Angewandte Substanz = 0,627 Grm. lieferten = 0,6499 CO_2 entsprechend = 0,17681 C. oder = 28,19% C, ferner 0,1265 H_2O entsprechend = 0,014 H = 2,23% H.

b) Jodbestimmung.

Angewandte Substanz = 0,2039 lieferten = 0,249 AgJ, entsprechend = 0,1345 J oder = 65,96% J.

Diese Bestimmung wurde ebenfalls nach der Methode von Carius ausgeführt.

Chinolinbijodid wird von rauchender Salpetersäure weniger leicht als das Tetrabromid angegriffen. Es war zur vollständigen Zersetzung des ersteren eine Temperatur von 210° C. und mehrstündiges Erhitzen im Explosionsofen nöthig.

Die Formel $C_9H_7NJ_2$ verlangt:

C = 28,34%
H = 1,82 „
J = 66,31 „

Demnach gefunden:		Berechnet:	
C =	28,19	C =	28,34%
H =	2,23	H =	1,82 „
J =	66,31	J =	65,96 „

Chinolinbijodid mit Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur: Tetrahydrodichinolin.

Löst man das Bijodid in verdünnter Essigsäure und setzt nach und nach Natriumamalgam im Ueberschuss hinzu, so scheidet sich braunes Harz aus, während in der angesäuerten Lösung Jod in beträchtlicher Menge nachzuweisen ist.

Das ganz geruchlose gelbbraune Harz löst sich leicht in Aether, bleibt jedoch nach Abdunsten der Lösung als gelbe harzartige Masse zurück, die sich auf Zusatz von verdünnter Salzsäure und Wasser sehr leicht löst und durch Platinchlorid einen hellgelben Niederschlag entstehen lässt.

Der Körper ist ferner löslich in Alkohol und in verdünnten Säuren. Mit Wasserdämpfen ist er **nicht** flüchtig.

Ich suchte die zweifellos neuentstandene Base zu reinigen. Hierzu löste ich dieselbe in Salzsäure und fällte in der sehr verdünnten Lösung durch Ammoniak die Base in gelber reiner Form aus.

Durch wiederholtes Lösen in Salzsäure und Wiederfällen durch Ammoniak erhielt ich schliesslich ein hellgelbes Pulver vom Schmelzpunkt 89—91° C., das in Alkohol, Aether und Säuren löslich ist, mit letzteren aber **keine** krystallinischen Verbindungen gibt. Ebenso wenig gelang es mir die einfache Base in krystallinische Form zu bringen.

Dieselbe ist in dem vorerwähnten Zustand frei von Jod und gibt sich in ihren Eigenschaften als ein **Hydrodichinolin** zu erkennen. Wenn man das oben erwähnte Verhalten von Jod im Allgemeinen berücksichtigt, so lässt sich die Einwirkung des Wasserstoff's in statu nascendi leicht erklären.

Vorher will ich noch erwähnen, dass bei einem quantitativ ausgeführten Versuch in der vom Harz abfiltrirten Lösung **59,3%** **Jod** als in Jodnatrium übergeführt nachgewiesen werden konnte. Mithin dürfte also kein Zweifel bestehen, dass dem Chinolinbijodid **alles** Jod entzogen wurde.

Der Vorgang fällt sicher noch weniger auf, wenn man sich sagt, dass in dem so plötzlich durch den Einfluss des Wasserstoff's aus seiner Verbindung mit Jod getrennten Chinolin's die Verwandtschaft resp. die Lust zur Wiedervereinigung nicht aufgehört hat, sondern dass es im Gegentheil dieses Verwandtschaftsgefühl noch in reichlichem Maasse besitzt.

Da nun ausser Chinolin noch Wasserstoff in der Lösung vorhanden ist, so erklärt sich hieraus leicht die Bildung eines Hydrodichinolin's.

Gewissermassen findet der Vorgang durch die Literatur seine Bestätigung.

Williams fand (Berl. Ber. 14. 8. 1110), dass durch Behandeln von Chinolin durch Natriumamalgam in geringer Menge Dichinolin gebildet wird. Ferner erhält Baeyer (Berl. Ber. XII. 460) aus **Dichlorchinolin** mit Natriumamalgam den **ganz gleichen Körper**, wie ich aus Chinolinbijodid. Jedoch ist das Baeyer'sche Produkt nicht näher untersucht und liegt keine Schmelzpunktsbestimmung vor.

W. König hält jedoch diesen Körper für ein **Tetrahydrodichinolin**, da er mit demselben wie auch mit einem von ihm selbst aus Chinolin erhaltenen ganz ähnlichen Körper, durch Zusatz von salpetrigsaurem Natron zu der sauren Lösung dieser Base, eine röthliche gelbe Fällung erhielt, die nach sorgfältigem Auswaschen die Liebermann'sche Nitrosaminreaktion zeigte.

Die in Vorstehendem beschriebenen Untersuchungen sind im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Ad. Claus ausgeführt worden.

Möge es mir erlaubt sein, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Professor Dr. C. Willgerodt für die mir bei meinen Arbeiten in so liebenswürdiger Weise ertheilte Unterstützung an dieser Stelle meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im Juli 1882.

Ernst Istel.